

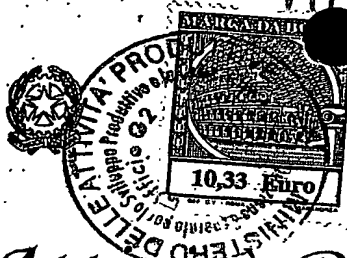
Rec'd PCT/PTO 06 JUN 2005

10/537768

142

Mod. C.E. - 1-4-7

MODULARIO
L.C.A. - 101



PCT/IB03/5706

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

REC'D 26 JAN 2004
WIPO PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. MI2002 A 002605

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**Con esclusione dei disegni definitivi
come specificato dal richiedente.**

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

13 GEN. 2004

Roma, il

IL DIRIGENTE

Paola Giuliano

Dr.ssa Paola Giuliano

BEST AVAILABLE COPY

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

Residenza _____ codice _____

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

NE NELL'ANALISI GASCROMATOGRAFICA

2) | 4) |

2) | | | | | | | | | |

11/11/11/111111
 11/11/11/111111

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

Doc. 71 | | nominativo completo del richiedente

Confronta singole priorități

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **[S.I.]**

Il/la richiedente/i sopra indicato/i ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di brevetto di n. 190 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROBANTE
MORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 002605 REG. A

DATA DI DEPOSITO 09/12/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

D. TITOLO

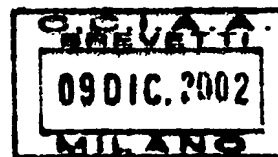
METODO ED APPARECCHIATURA PER MANTENERE COSTANTI I TEMPI DI RITENZIONE NELL'ANALISI GASCROMATOGRAFICA

L. RIASSUNTO

Metodo per ottenere la riproducibilità dei tempi di ritenzione dei componenti di una miscela da analizzare in un'apparecchiatura per l'analisi gascromatografica dotata di una colonna capillare all'occorrere di una delle seguenti variazioni: variazione della lunghezza della colonna, o alternativamente sua sostituzione con una colonna avente identiche specifiche reali ad eccezione della lunghezza, e/o variazione della pressione del gas di trasporto in uscita da detta colonna. Il metodo prevede che sia nota, e preferibilmente misurata, la resistenza pneumatica della colonna prima e dopo le suddette variazioni e che venga impostata una nuova pressione di ingresso o una nuova portata massica del gas di trasporto entro tale apparecchiatura per l'analisi gascromatografica in relazione a tali valori di resistenza pneumatica.

M. DISEGNO





Descrizione dell'invenzione che ha per titolo:

"Metodo ed apparecchiatura per mantenere costanti i tempi di ritenzione nell'analisi gascromatografica"

A nome THERMO FINNIGAN ITALIA S.p.A., di nazionalità italiana

5 con sede in Rodano (MI)

Inventore: MAGNI, Paolo

MI 2002 A 0 0 2 6 0 5

DESCRIZIONE

10 La presente invenzione riguarda un metodo per mantenere costanti i tempi di ritenzione dei componenti di una miscela da analizzare in un'apparecchiatura per l'analisi gascromatografica dotata di una colonna capillare, quando si ha una variazione della lunghezza di tale colonna capillare e/o la variazione della pressione in uscita da tale colonna.

15 Per l'analisi di un campione di una data miscela in un'apparecchiatura gascromatografica è noto utilizzare una colonna capillare, avente fase stazionaria e dimensioni nominali predefinite, in cui la miscela da analizzare viene fatta transitare allo stato gassoso, grazie ad un gas di trasporto (carrier) inerte, in corrispondenza di una
20 appropriata temperatura, o profilo di temperatura nel tempo, a cui la colonna stessa viene mantenuta.

Durante il passaggio della miscela gassosa nell'apparecchiatura, i vari componenti (o sostanze) presentano tempi di attraversamento della colonna capillare differenti al variare della propria costituzione e quindi
25 giungono ad un rivelatore delle sostanze, posto a valle della colonna, in

A. Marietti

tempi differenti. Si realizza così una separazione temporale dei componenti costituenti la miscela che permette di valutare la presenza di ogni sostanza presente. Tali tempi di attraversamento vengono chiamati tempi di ritenzione delle sostanze.

5 Pertanto, a valle della colonna capillare, giungono, in istanti differenti, quantità differenti di sostanze omogenee e il rivelatore è in grado di misurare la quantità di queste sostanze producendo una rappresentazione grafica, detta cromatogramma, riportante una serie di picchi consecutivi. I picchi sono disegnati in un grafico cartesiano la cui
10 ordinata riporta una scala di misure proporzionali alla quantità della sostanza e l'ascissa il tempo intercorso dall'immissione del campione nell'apparecchiatura.

 Dato un tipo di colonna e le condizioni operative, il tempo di ritenzione è caratteristico per ciascuna sostanza e costituisce il
15 parametro utilizzato per l'identificazione della singola sostanza (componente) che viene rivelata.

 Nel quotidiano utilizzo delle apparecchiature gascromatografiche è prassi comune tagliare la colonna capillare al fine di escludere porzioni terminali della stessa che potrebbero risultare degradate dopo
20 molteplici serie di analisi. Tale degradazione può derivare da eventuali sottoprodotti non vaporizzati presenti nel campione che si accumulano nel tratto iniziale della colonna e/o dall'eventuale surriscaldamento del tratto terminale all'interno del rivelatore.

 È altresì pratica comune cambiare il tipo di rivelatore a valle della
25 colonna capillare in funzione delle particolari esigenze dell'analisi. I

A. Marietti

diversi rivelatori utilizzabili possono operare a pressioni differenti, e in particolare è uso comune utilizzare rivelatori che operano a pressione atmosferica e rivelatori che operano in presenza di vuoto (spettrometri di massa).

5 Tali modifiche, che non prevedono necessariamente alcuna sostituzione della colonna e che risultano particolarmente frequenti durante l'utilizzo dell'apparecchiatura, comportano la variazione delle condizioni di analisi e provocano la modifica dei tempi di attraversamento della colonna da parte delle diverse sostanze che
10 compongono una medesima miscela.

In altre parole, l'analisi di una stessa miscela di sostanze prima e dopo le modifiche anzidette, ovvero prima e dopo il taglio della colonna capillare, e/o la variazione della pressione in uscita dalla colonna, comporta, a parità di altre condizioni, la variazione dei tempi di
15 ritenzione, compromettendo l'identificazione dei componenti della miscela in esame. La variazione dei tempi di ritenzione impone così una ricalibrazione dell'apparecchiatura e/o una modifica dei parametri di analisi per rendere comparabili i risultati ottenuti prima e dopo tali modifiche, attività che comportano, nella prassi comune, un elevato
20 dispendio di tempo e risorse.

È pertanto un'esigenza diffusa quella di disporre di un metodo e di un'apparecchiatura che, con la rilevazione di poche quantità indicatrici dello stato del sistema, sia in grado di determinare nuovi parametri funzionali che conducano, dopo la variazione di lunghezza della
25 colonna e/o della pressione in uscita, ad ottenere cromatogrammi

Auff. cur.

immediatamente confrontabili tra loro, ovvero che consentano di mantenere costanti i tempi di ritenzione per ogni componente analizzato.

A tale scopo è noto un metodo, proposto nel brevetto statunitense No. US 6.036.747, che prevede, dopo la rilevazione di alcuni parametri di stato prima della variazione dell'apparecchiatura e l'impostazione dei nuovi valori di lunghezza della colonna o pressione in uscita, di ottenere un valore della pressione di ingresso del gas di trasporto da imporre al sistema dopo tali variazioni. Questo nuovo valore della pressione di ingresso è calcolato sulla base di tre differenti formule in relazione al valore iniziale che assume la pressione in uscita. Il metodo proposto è però piuttosto complesso da implementare e, data la molteplicità di relazioni per il calcolo del nuovo valore, non sempre conduce a valori affidabili. Il metodo richiede inoltre la conoscenza dei parametri geometrici della colonna (lunghezza e diametro interno) che sono difficilmente misurabili con accuratezza.

Il brevetto EP-B-0.741.867, a nome della Richiedente, insegna misurare sperimentalmente, mediante una prova con il solo carrier, una costante K che è funzione dei parametri geometrici della colonna utilizzata nell'apparecchiatura di analisi gascromatografica, allo scopo di realizzare un metodo semplice ed affidabile per il controllo della portata del gas nella stessa apparecchiatura gascromatografica. Tale privativa non contiene però indicazioni circa l'uso di tale costante K , definita anche come inverso della resistenza pneumatica della colonna, per mantenere costanti i tempi di ritenzione al variare dei parametri



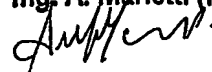
geometrici della colonna o al variare della pressione in uscita da quest'ultima, determinata dal rivelatore utilizzato per l'analisi.

Scopo della presente invenzione è quello di fornire un metodo ed un'apparecchiatura che, al variare della lunghezza della colonna e/o della pressione in uscita, permetta di ottenere medesimi tempi di ritenzione delle sostanze di una miscela prima e dopo tale variazione, qualora le temperature della colonna vengano mantenute uguali, istante per istante a partire da quando il campione è immesso nell'apparecchiatura.

Un altro scopo della presente invenzione è quello di fornire un metodo ed un'apparecchiatura che consenta, a partire da semplici misurazioni dello stato del sistema, di ottenere valori precisi di pressione e/o di portata del gas di trasporto, da impostare dopo una variazione di lunghezza della colonna e/o della pressione di uscita del gas di trasporto, al fine di ottenere i suddetti medesimi tempi di ritenzione per sostanze uguali, prima e dopo tali variazioni.

Questi ed altri scopi sono ottenuti dal metodo secondo la prima rivendicazione indipendente e le seguenti rivendicazioni dipendenti e dall'apparecchiatura secondo la rivendicazione indipendente 8 e le successive rivendicazioni dipendenti.

Secondo la presente invenzione, il metodo per ottenere la riproducibilità dei tempi di ritenzione dei componenti di una miscela da analizzare in un'apparecchiatura per l'analisi gascromatografica dotata di una colonna capillare all'occorrere di una delle seguenti variazioni: variazione della lunghezza della colonna, o alternativamente sua



sostituzione con una colonna avente identiche specifiche reali ad eccezione della lunghezza, e/o variazione della pressione del gas di trasporto in uscita da detta colonna, prevede che venga mantenuta invariata la temperatura o il profilo di temperatura, istante per istante a partire dall'introduzione della miscela da analizzare nell'apparecchiatura, per ogni analisi della miscela. Il metodo prevede inoltre che sia nota la resistenza pneumatica della colonna $KC_{old}=K(L_{old})$ prima delle suddette variazioni, la cui espressione analitica è:

$$K(L_{old}) = \frac{256 \cdot L_{old}}{\pi \cdot d^4} \cdot \frac{\eta_0 \cdot P_{ref}}{T_{ref}^{1+\alpha}} \quad (9)$$

10 in cui:

d: diametro della colonna;

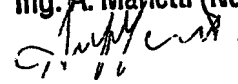
P_{ref}, T_{ref}: pressione e temperatura di riferimento (riportate alle condizioni standard);

η_0 : Viscosità del gas di trasporto alle condizioni di riferimento;

15 L_{old}: Lunghezza iniziale della colonna;

α : coefficiente dipendente dal tipo di gas di trasporto utilizzato;

e che venga rilevata, prima delle variazioni nella lunghezza della colonna e/o nella pressione in uscita, la pressione $p_{i,old}$ del gas di trasporto in corrispondenza della sezione di ingresso della colonna, e la
20 pressione $p_{o,old}$ del gas di trasporto in corrispondenza della sezione di uscita della colonna. Inoltre, dopo le suddette variazioni, il metodo prevede che venga rilevata la nuova resistenza pneumatica della colonna $KC_{new}=K(L_{new})$, la cui espressione analitica è:



$$K(L_{new}) = \frac{256 \cdot L_{new}}{\pi \cdot d^4} \cdot \frac{\eta_o \cdot P_{ref}}{T_{ref}^{1+\alpha}} \quad (5)$$

in cui:

L_{new} : nuova lunghezza della colonna;

e che venga selezionata la eventuale nuova pressione $p_{o,new}$ in uscita dalla colonna.

Quindi il metodo secondo l'invenzione prevede il calcolo di una nuova pressione di ingresso $p_{i,new}$ o di una nuova portata massica F_{new} (riportata a condizioni standard) del gas di trasporto, utilizzando la relazione:

$$\lambda = \frac{j_{old}}{j_{new}} \cdot g \cdot \frac{p_{o,new}}{p_{o,old}}$$

in cui:

$$g = \frac{K(L_{new})}{K(L_{old})} = \frac{L_{new}}{L_{old}}$$

$$j_{new} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\left(\frac{p_{i,new}}{p_{o,new}}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_{i,new}}{p_{o,new}}\right)^3 - 1}$$

$$j_{old} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\left(\frac{p_{i,old}}{p_{o,old}}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_{i,old}}{p_{o,old}}\right)^3 - 1}$$

e l'impostazione della nuova pressione di ingresso $p_{i,new}$ o della nuova

A. Marietti

portata massica F_{new} del gas di trasporto entro detta apparecchiatura per l'analisi gascromatografica in correlazione a λ .

Si noti che la resistenza pneumatica KC (KC_{old} o KC_{new}) sopra definita analiticamente, e a cui si farà riferimento nel seguito, è per comodità di calcolo l'inverso della costante K definita nel
5 summenzionato brevetto EP-B-0.741.867, a nome della Richiedente.

Di seguito verranno descritte alcune forme di attuazione particolari del metodo secondo la presente invenzione e di un'apparecchiatura
atta a realizzare uno o più di tali metodi, a titolo solamente
10 esemplificativo e non limitativo, con l'ausilio delle allegate figure, in cui:

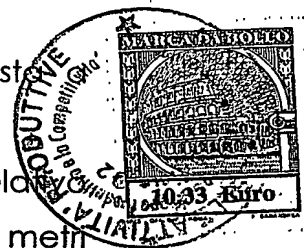
la figura 1 è uno schema a blocchi di una particolare forma di realizzazione del metodo secondo la presente invenzione;

la figura 2 è uno schema a blocchi di un'altra forma di realizzazione del metodo secondo la presente invenzione;

15 la figura 3 è uno schema di un'apparecchiatura preposta a realizzare il metodo rappresentato in figura 1;

le figure 4a, 4b sono rispettivamente un cromatogramma relativo all'analisi di un dato campione con una colonna capillare lunga 15 metri ed un cromatogramma relativo all'analisi, con le medesime condizioni di
20 temperatura, del medesimo campione con la stessa colonna capillare accorciata a circa 13 metri; e

le figure 5a, 5b sono rispettivamente un cromatogramma relativo all'analisi di un dato campione con l'utilizzo di un rivelatore operante a pressione atmosferica (circa 101 kPa) ed un cromatogramma relativo
25 all'analisi, con le medesime condizioni di temperatura, del medesimo



campione con un rivelatore operante in vuoto (circa 10^{-5} kPa).

Durante un'analisi gascromatografica di una data miscela in un'apparecchiatura dotata di una colonna capillare, per un qualsiasi componente di tale miscela, il tempo di ritenzione in una data colonna j può essere definito come:

$$t_{r,j} = t_{0,j} \cdot (1 + k_j)$$

dove:

$t_{0,j}$: è il periodo di tempo cosiddetto "morto", definito dalla relazione

10

$$t_{0,j} = \frac{L_j}{u_j}$$

k_j : è un rapporto di capacità (definito "fattore di capacità") e

\bar{u}_j : è la velocità lineare media del gas di trasporto nella colonna j .

Considerando ora due colonne capillari, indicate rispettivamente con i pedici "old" e "new", aventi il medesimo diametro interno e il medesimo spessore della fase stazionaria, si può dimostrare che vale il rapporto:

15

$$\frac{t_{r,old}}{t_{r,new}} = \frac{t_{0,old}}{t_{0,new}}$$

20

da cui si ha che i tempi di ritenzione del medesimo componente in due colonne aventi solamente lunghezza differente sono uguali se i tempi t_0 nelle due colonne sono uguali.

Tuttavia, il tempo morto t_0 , in una data colonna di lunghezza L , è definito, come sopra già riportato, come:

A. Marietti

$$t_0 = \frac{L}{\bar{u}}$$

dove \bar{u} : è la velocità lineare media del gas di trasporto (carrier) entro la colonna;

L: è la lunghezza della colonna.

- 5 Introducendo ora la resistenza pneumatica di una colonna, che può vantaggiosamente essere calcolata empiricamente, come insegnato dal brevetto europeo EP-B-0.741.867 a nome della richiedente, avente la seguente espressione analitica:

$$KC = \frac{256 \cdot L}{\pi \cdot d^4} \cdot \frac{\eta_{std} \cdot p_{std}}{T_{std}^{1+\alpha}} \quad (i)$$

- 10 dove:

d: diametro della colonna;

p_{std} , T_{std} : Pressione e temperatura di riferimento (condizioni standard);

η_{std} : Viscosità del gas di trasporto alle condizioni di riferimento;

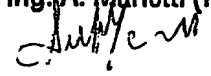
- 15 L: lunghezza del colonna;

α : coefficiente di dipendenza della viscosità dalla temperatura, che è funzione del particolare tipo di gas di trasporto utilizzato (dove $0 < \alpha < 1$);

- 20 si ha che, a parità di diametro di due colonne ("old" e "new") aventi solo lunghezza differente, vale la seguente relazione:

$$\frac{L_{new}}{L_{old}} = \frac{KC_{new}}{KC_{old}}$$

e di conseguenza risulta, imponendo $t_{0,1} = t_{0,2}$:



$$\frac{L_{old}}{u_{old}} = \frac{L_{new}}{u_{new}}$$

$$u_{new} = u_{old} \cdot \frac{KC_{new}}{KC_{old}} \quad (ii)$$

Quest'ultima relazione indica che per mantenere costanti i tempi di ritenzione di una certa sostanza al variare della lunghezza di una colonna, ma a parità di diametro e di spessore della fase stazionaria di quest'ultima, è sufficiente impostare una nuova velocità media del gas di trasporto direttamente proporzionale, a meno di una costante che dipende da tale variazione di lunghezza, alla velocità media dello stesso gas di trasporto prima della variazione.

Tuttavia, entro una normale apparecchiatura per l'analisi gascromatografica, non è possibile impostare direttamente tale velocità media (a meno che non si conoscano con accuratezza i valori reali di lunghezza e diametro della colonna), mentre è prassi comune impostare la pressione p_i del gas di trasporto in ingresso alla colonna, oppure la portata in massa F di tale gas.

Introducendo ora il fattore di correzione del gradiente di pressione, definito come:

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^3 - 1} \quad (iii)$$

dove p_i : pressione del gas di trasporto in ingresso alla colonna;

p_o : pressione del gas di trasporto in uscita dalla colonna;

la velocità media del gas di trasporto può essere espressa in

A. Marietti

funzione della velocità di uscita del gas dalla colonna u_o , come:

$$\bar{u} = j \cdot u_o \quad (\text{iv})$$

Ma, la velocità in uscita u_o può essere espressa in funzione della portata (misurata alle condizioni termodinamiche effettive dell'apparecchiatura) nella colonna:

$$u_o = \frac{4}{\pi \cdot d^2} \cdot F_o^{T_{col}} \quad (\text{v})$$

dove d : diametro della colonna;

T_{col} : Temperatura della colonna;

e riportando la portata a condizioni standard (101 kPa, 20°C)

10 attraverso la relazione:

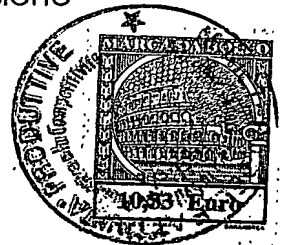
$$F = F_o^{T_{col}} \cdot \frac{T_{std}}{T_{col}} \cdot \frac{P_o}{P_{std}} \quad (\text{vi})$$

in cui: T_{std} , P_{std} : sono rispettivamente la temperatura e la pressione standard,

P_o : è la pressione in uscita dalla colonna.

15 si ha che:

$$u_o = F \cdot \frac{T_{col}}{T_{std}} \cdot \frac{P_{std}}{P_{col}} \cdot \frac{4}{\pi \cdot d^2} \quad (\text{vii})$$



Pertanto, introducendo ora i pedici "old" e "new" per indicare rispettivamente la colonna di lunghezza iniziale e la colonna di lunghezza modificata, ricordando che il diametro reale è il medesimo ed assumendo che la pressione in uscita possa variare, si ha che (considerando il rapporto tra velocità del gas di trasporto in uscita dalla colonna):

$$\frac{u_{o,new}}{u_{o,old}} = \frac{F_{new}}{F_{old}} \cdot \frac{P_{o,old}}{P_{o,new}} \quad (\text{viii})$$

e considerando ora la relazione (ii), che impone la costanza dei tempi di ritenzione, e la successiva equazione (iv) si ha:

$$\frac{u_{o,new}}{u_{o,old}} = \frac{F_{new}}{F_{old}} \cdot \frac{P_{o,old}}{P_{o,new}} = \frac{j_{old}}{j_{new}} \cdot \frac{KC_{new}}{KC_{old}} \quad (\text{ix})$$

5 dove:

$$j_{new} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\left(\frac{P_{i,new}}{P_{o,new}}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_{i,new}}{P_{o,new}}\right)^3 - 1}$$

$$j_{old} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\left(\frac{P_{i,old}}{P_{o,old}}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_{i,old}}{P_{o,old}}\right)^3 - 1}$$

ovvero detta λ la seguente quantità:

$$\lambda = \frac{j_{old}}{j_{new}} \cdot g \cdot \frac{P_{o,new}}{P_{o,old}} \quad (\text{x})$$

10 dove

$$g = \frac{KC_{new}}{KC_{old}} = \frac{L_{new}}{L_{old}} \quad (\text{xi})$$

si ottiene la relazione:

$$F_{new} = F_{old} \cdot \lambda \quad (\text{xii}).$$

Questa relazione indica che, per ottenere tempi di ritenzione

uguali per una stessa sostanza, quando viene a modificarsi la lunghezza della colonna capillare e/o la pressione in uscita del gas di trasporto, occorre impostare una nuova portata in massa F_{new} del gas di trasporto proporzionale, tramite il parametro λ , alla portata massica F_{old} registrata, o calcolata, prima delle modifiche suddette.

Si osservi che la relazione (xii) è valida solo qualora le analisi compiute prima e dopo la variazione di lunghezza della colonna e/o di pressione in uscita avvengano mantenendo costante il diametro reale della colonna e la temperatura (T_{col}) della colonna istante per istante (a partire dall'immissione della miscela da analizzare).

Inoltre, come si può apprezzare dalle equazioni precedenti, la portata massica F dipende strettamente dalla temperatura che assume la colonna e pertanto, qualora per l'analisi di un dato campione fosse necessario impostare un programma di temperature nel tempo, si renderebbe necessario calcolare e controllare la nuova portata massica F_{new} istante per istante.

Ovvero, poiché spesso durante un'analisi la temperatura segue un predefinito andamento temporale (e quindi è una funzione del tempo), volendo operare a portata del gas di trasporto costante, occorrerà rilevare, al variare della temperatura, la quantità p_i e quindi calcolare la quantità j . Tale requisito rende più gravoso mantenere controllata la portata del gas di trasporto, secondo la relazione (xii), al fine di mantenere costanti i tempi di ritenzione.

È d'altra parte possibile esprimere la portata F in funzione delle pressioni di ingresso ed uscita del gas di trasporto dalla colonna:

$$F = \frac{p_i^2 - p_o^2}{KC \cdot T_{col}^{1+\alpha}} \quad (\text{xiii})$$

e ricordando che il programma della temperatura T_{col} e il diametro reale della colonna sono i medesimi prima e dopo le variazioni di lunghezza della colonna e/o pressione in uscita, si può scrivere:

$$\frac{p_{i,new}^2 - p_{o,new}^2}{p_{i,old}^2 - p_{o,old}^2} = \lambda \cdot g$$

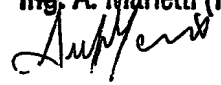
ovvero, risulta:

$$p_{i,new} = \sqrt{p_{o,new}^2 + \lambda \cdot g \cdot (p_{i,old}^2 - p_{o,old}^2)} \quad (\text{xiv}).$$

Si osservi che tale relazione non dipende dalla portata massica F e pertanto è indipendente dal particolare profilo di temperatura seguito nel tempo per compiere l'analisi. Ovvero la relazione (xiv) non presuppone, il calcolo istante per istante della pressione in ingresso del gas di trasporto da impostare nell'apparecchiatura dopo la variazione di lunghezza della colonna e/o della pressione in uscita.

Pertanto, per ottenere uguali tempi di ritenzione di una sostanza al variare della lunghezza della colonna e/o della pressione in uscita del gas di trasporto, nell'ipotesi che vengano mantenuti costanti il diametro reale della colonna, lo spessore della fase stazionaria e il programma di temperatura, è sufficiente impostare la nuova pressione di ingresso del gas di trasporto, secondo quanto definito dalla relazione (xiv).

Tale relazione (xiv), analogamente alla relazione (xii), non è lineare, ovvero poiché la quantità j_{new} dipende da $p_{i,new}$ e quindi da F_{new} , per la risoluzione analitica delle due equazioni occorre utilizzare un



metodo di approssimazioni successive. Tuttavia, si può facilmente dimostrare che tale metodo converge in pochi passaggi verso una soluzione ottima.

5 Dalle relazioni sopra riportate, risulta evidente per il tecnico del ramo che data l'inaccuratezza (e a volte l'impossibilità, date le dimensioni ridotte delle colonne capillari) di una misura diretta delle reali caratteristiche geometriche della colonna (lunghezza e diametro), prima e/o dopo le variazioni di lunghezza della colonna e/o di pressione in uscita, risulta estremamente vantaggioso disporre di rilevazioni della
10 resistenza pneumatica della colonna KC che, essendo empiricamente ricavabili (si veda il brevetto EP-B-0.741.867) mediante una prova in bianco dell'apparecchiatura, ovvero con il solo carrier, conducendo a calcoli precisi del rapporto g (equazione (xi)) e del parametro (equazione (x)).



15 In particolare, il valore di KC della equazione (i) può essere determinato, come si deduce dalla relazione (xiii), misurando durante una prova in bianco la portata in ingresso F_{st} riportata alle condizioni standard, la temperatura T_{col} della colonna e la pressione di ingresso e uscita, rispettivamente p_i e p_o della colonna, secondo la relazione:

20
$$KC = \frac{p_i^2 - p_o^2}{F_{st} \cdot T_{col}^{1+\alpha}} \quad \text{(xiii.bis).}$$

Da quanto sopra discusso, risulta che qualora, durante la pratica di laboratorio, si renda necessario tagliare la colonna o variare il tipo di rivelatore posto a valle della colonna stessa, e quindi variare la pressione in uscita, è sufficiente rilevare, prima della variazione, le quantità:

- K_{Cold} : resistenza pneumatica della colonna (eventualmente mediante una prova in bianco), la cui espressione analitica analogamente alla equazione (i):

$$KC_{old} = K(L_{old}) = \frac{256 \cdot L_{old}}{\pi \cdot d^4} \cdot \frac{\eta_0 \cdot P_{ref}}{T_{ref}^{1+\alpha}} \quad (i.bis)$$

5 in cui

- L_{old} è la lunghezza della colonna prima di una sua variazione;
- $p_{i,old}$: pressione di ingresso del gas di trasporto (misurabile);
- $p_{o,old}$: pressione in uscita del gas di trasporto (nota);
- 10 - eventualmente (se si opera con l'equazione (xii)) F_{old} o T_{col} : rispettivamente portata massica alle condizioni standard e temperatura effettiva della colonna;

e dopo le variazioni:

- $p_{o,new}$: pressione in uscita prevista (nota)
- 15 - KC_{new} : nuova resistenza pneumatica della colonna (misurata ad esempio secondo quanto riportato in EP-B-0.741.867) e la cui espressione analitica è:

$$KC_{new} = K(L_{new}) = \frac{256 \cdot L_{new}}{\pi \cdot d^4} \cdot \frac{\eta_0 \cdot P_{ref}}{T_{ref}^{1+\alpha}} \quad (i.ter);$$

20 dove L_{new} : lunghezza della colonna dopo la sua (eventuale) variazione;

per ottenere dalle relazioni (xiv) o (xii) i nuovi valori $p_{i,new}$ (pressione in ingresso) o F_{new} (portata alle condizioni standard) con cui impostare l'apparecchiatura per ottenere la costanza dei tempi

di ritenzione.

Con riferimento alla figura 1, viene qui descritto un metodo per mantenere costanti i tempi di ritenzione per l'analisi di una miscela dopo la variazione di lunghezza della colonna capillare e/o la variazione della pressione in uscita del gas di trasporto, in cui non è nota la lunghezza della colonna, ma è nota la sua resistenza pneumatica iniziale KC_{old} (ad esempio misurata tramite una prova sperimentale in bianco) e in cui si dispone di un'apparecchiatura, quale quella schematizzata in figura 3, che consente di mantenere costante la pressione di ingresso p_i del gas di trasporto.

Il metodo prevede (passo 101) di registrare, prima della o delle variazioni suddette, la pressione del gas di trasporto (carrier) in ingresso $p_{i,old}$ e la pressione del gas in uscita $p_{o,old}$, quest'ultima dipendente dal tipo di dispositivo di analisi posto a valle della colonna capillare.

Dopo le variazioni nella lunghezza della colonna e/o della pressione in uscita (passo 102), occorre determinare nuovamente (passo 103) la costante di resistenza della colonna KC_{new} . KC_{new} può essere determinata automaticamente dall'apparecchiatura di analisi, mediante ad esempio una cosiddetta prova in bianco, ovvero facendo fluire solamente gas di trasporto, a condizioni stabilizzate di portata, e successivamente misurando o impostando i valori T_{col} , p_i , F (ed eventualmente p_o se non noto), secondo la relazione (xiii).

Noto così il valore di KC_{new} , che dipende, nelle ipotesi fatte,

univocamente dalla nuova lunghezza assunta dalla colonna (si veda la relazione (i)), è possibile impostare facilmente (passo 104), con l'equazione (x), l'espressione analitica data dalla relazione (xiv) e quindi risolvere quest'ultima mediante approssimazioni successive.

5 Il valore così calcolato di $p_{i,new}$, deve ora essere impostato (passo 105) nell'apparecchiatura di analisi quale nuova pressione in ingresso del gas di trasporto al fine di mantenere costanti i tempi di ritenzione dei vari componenti della miscela da analizzare, prima e dopo le suddette variazioni di lunghezza della colonna e/o di
10 pressione in uscita del gas di trasporto.

Qualora la variazione subita dall'apparecchiatura fosse costituita dalla sola variazione di pressione in uscita, non occorrerebbe rideterminare la costante KC della colonna (che rimane invariata) e quindi il passo 103 non dovrebbe essere eseguito.

15 Come già riportato, il metodo descritto può essere implementato utilizzando l'apparecchiatura per l'analisi gascromatografica schematizzata in figura 3, in cui sono presenti, sulla linea di immissione del gas di trasporto (carrier), un dispositivo 1 di rilevazione della pressione di ingresso del carrier e mezzi 2 per
20 regolare tale pressione, nonché un sistema di iniezione 3 per l'ingresso della miscela da analizzare, che in uscita dirige il flusso di gas verso una colonna capillare 6.

L'apparecchiatura comprende inoltre, un forno 4, la cui temperatura è regolata da un dispositivo di controllo 5, ed una
25 colonna capillare 6 di lunghezza L o resistenza pneumatica KC nota,

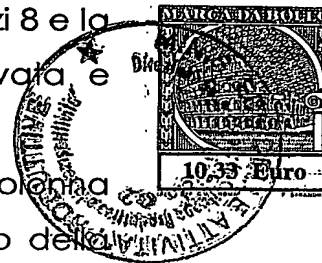
Ampl...

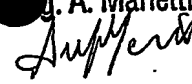
alloggiata entro lo stesso forno 4. A valle della colonna 6 è inoltre presente un rivelatore 7 dei gas in uscita dalla colonna, preposto a rilevare la quantità dei gas che fluiscono dalla colonna 6 stessa.

L'apparecchiatura comprende inoltre dei mezzi di memorizzazione ed elaborazione 8 (solitamente un elaboratore elettronico), che si interfacciano sia con l'operatore, sia con il dispositivo di rilevazione della pressione 1 e che controllano il dispositivo di controllo 5 e i mezzi di regolazione 2 della pressione in ingresso del carrier. Durante il normale funzionamento, la costante di resistenza KC_{old} della colonna 6, viene memorizzata in tali mezzi 8 e la pressione in ingresso del gas di trasporto $p_{i,new}$ viene rilevata e memorizzata.

L'operatore, pertanto, al variare della lunghezza della colonna 6 e/o della pressione in uscita del gas di trasporto a seguito della sostituzione del rivelatore 7, imposta e lancia l'esecuzione di un apposito programma di controllo, eventualmente già presente nell'elaboratore 8, che ha il compito di determinare, ad esempio attraverso una prova in bianco come descritto in EP-B-0.741.867, il nuovo valore della costante KC_{new} e di richiedere all'operatore l'eventuale nuovo valore della pressione in uscita $p_{o,new}$.

Quindi, l'elaboratore 8 calcola, mediante approssimazioni successive, il nuovo valore $p_{i,new}$ che deve assumere la pressione del carrier in ingresso affinché i tempi di ritenzione rimangano costanti per ogni sostanza, e, all'occorrere di una nuova analisi, imposta tale nuova pressione $p_{i,new}$ agendo sui mezzi di regolazione 2 della





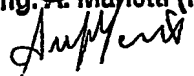
pressione del carrier in immissione.

Alternativamente, o in aggiunta, l'apparecchiatura può comprendere mezzi per rilevare la portata massica F del gas di trasporto, eventualmente riportata a condizioni standard, e mezzi per regolare tale portata (non rappresentati). Può essere altresì prevista la presenza di un rivelatore della pressione in uscita del gas di trasporto (non rappresentato).

La figura 2, illustra invece un metodo per mantenere costanti i tempi di ritenzione dopo la variazione della lunghezza della colonna e/o della pressione del carrier in uscita, in cui si prevede di controllare la portata massica del carrier e in cui è noto il valore KC_{old} della costante di resistenza della colonna.

Analogamente al metodo illustrato in figura 1, è previsto un passo 201 in cui, prima delle variazioni dell'apparecchiatura, si ha la rilevazione della pressione in ingresso $p_{i,old}$ del carrier, della pressione in uscita $p_{o,old}$ (se non già nota) e, a differenza del metodo in figura 1, del flusso massico, riportato a condizioni standard, F_{old} . Quest'ultima rilevazione, come si può comprendere dall'analisi della relazione (xiii), può in alternativa essere sostituita dalla rilevazione della temperatura T_{col} della colonna al fine di calcolare la stessa quantità F_{old} . Operando a portata costante, al variare della temperatura T_{col} , varierà anche la pressione di ingresso p_i , che quindi va calcolata istante per istante.

Dopo la variazione di lunghezza della colonna e/o della pressione del carrier in uscita (passo 202), il successivo passo 203



prevede la rideterminazione della costante KC_{new} , solo se si è verificata la variazione di lunghezza della colonna, e il passo 204 prevede il calcolo della nuova portata massica (equazione (xii)) a condizioni standard F_{new} con cui ottenere la costanza dei tempi di ritenzione.

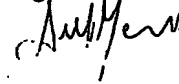
Il passo 205, infine, prevede l'impostazione di tale valore F_{new} nell'apparecchiatura per le analisi successive.

Il metodo schematizzato in figura 2, a causa della dipendenza dalla variazione della temperatura nel tempo, che lo rende adatto sostanzialmente solo ad analisi con temperatura costante, è scarsamente impiegato.

Di seguito, pertanto, sono riportati due esempi in cui i tempi di ritenzione per una miscela da analizzare vengono mantenuti costanti, rispettivamente al variare della lunghezza della colonna e della pressione in uscita, operando a pressione di ingresso del carrier costante.

ESEMPIO 1.

Una miscela viene sottoposta ad analisi per individuare le quantità dei composti da C10 a C30 (ovvero miscele di idrocarburi lineari con un numero di atomi di carbonio variabile da 10 a 30) in un'apparecchiatura gascromatografica dotata originariamente di una colonna capillare del tipo 15m x 0,25mm x 0,25µm DB5. Il gas di trasporto è elio (He) mantenuto a pressione di ingresso costante (pressione relativa: 80kPa), la temperatura della colonna segue un programma che passa da 70°C a 300°C ad una velocità di 10°C/min



e la resistenza pneumatica della colonna risulta $KC_{old}=0,6484$. La pressione in uscita è quella atmosferica (101kPa) e i risultati dell'analisi sono rappresentati nel cromatogramma riportato in figura 4a (le ordinate rappresentano una quantità correlata alla quantità di gas in transito dal rivelatore a valle della colonna e le ascisse il tempo intercorso). I picchi, che si susseguono a determinati intervalli di tempo, rappresentano ciascuno la quantità rilevata di un certo componente (si veda la tabella 1).

La colonna viene quindi tagliata, di circa 2 metri, e viene ripetuta la misura della resistenza pneumatica, mediante una prova in bianco (cioè solamente con il carrier) secondo quanto ad esempio insegnato da EP-B-0.741.867, che risulta $KC_{new}=0,5649$. La pressione in uscita non viene modificata.

Il calcolo della nuova pressione di ingresso (secondo l'equazione (xii)) porta a definire il valore $p_{i,new}=60kPa$ (pressione relativa) quale nuovo valore della pressione di ingresso del carrier.

La medesima miscela viene quindi analizzata dopo la variazione della lunghezza della colonna, impostando il nuovo valore di $p_{i,new}$, e mantenendo costante il programma della temperatura. I risultati dell'analisi sono raffigurati nel cromatogramma in figura 4b.

Una rappresentazione numerica dei tempi di ritenzione nei due casi è riportata in tabella 1.

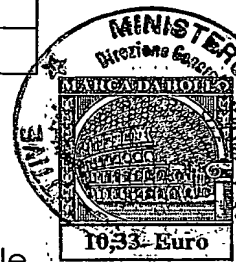
A. Marietti

Componente	Tempi di ritenzione (Colonna originaria) (min)	Tempi di ritenzione (Colonna tagliata) (min)	Differenza (valore assoluto) (min)
C10	2,00	1,98	0,02
C12	4,38	4,35	0,03
C14	7,05	7,03	0,02
C16	9,57	9,55	0,02
C18	11,87	11,85	0,02
C20	13,96	13,94	0,02
C24	17,63	17,61	0,02
C30	22,19	22,19	0,00

Tabella 1

ESEMPIO 2.

- 5 Una miscela viene sottoposta ad analisi per individuare le quantità dei composti da C10 a C30 (cioè di idrocarburi lineari con numero di atomi di carbonio compreso tra 10 e 30) in un'apparecchiatura gascromatografica avente una colonna capillare del tipo 30m x 0,32mm x 0,25um DB5, utilizzando un
- 10 rivelatore FID (Flame Ionisation Detector), operante a pressione ambiente (101kPa). Il gas di trasporto è elio (He) mantenuto a pressione di ingresso costante (pressione relativa: 135kPa), la temperatura della colonna segue un programma che passa da 80°C a 320°C ad una velocità di 20°C/min e la costante di resistenza della



colonna risulta $KC_{old}=0,6459$. I risultati dell'analisi sono rappresentati nel cromatogramma riportato in figura 5a e la valutazione numerica dei tempi di ritenzione è presente in tabella 2.

Viene poi sostituito al rivelatore FID uno spettrometro di massa MS, operante sotto vuoto ($p_{o,new}=10^{-5}$ kPa) e la colonna rimane inalterata (ovvero la resistenza pneumatica della colonna non viene modificata $KC_{old}=KC_{new}$).

Il calcolo della nuova pressione di ingresso (secondo l'equazione (xii)), sulla base della nuova pressione di uscita $p_{o,new}$, conduce al nuovo valore $p_{i,new}=70$ kPa (pressione relativa) della pressione di ingresso del carrier.

Si noti che la pressione in uscita, con l'utilizzo di uno spettrometro di massa (operante sotto vuoto, circa 10^{-5} kPa) non deve necessariamente essere nota con precisione, in quanto per valori inferiori ad 1 kPa il suo valore assoluto sostanzialmente non influenza più il risultato del calcolo. Ai fini del calcolo, si può pertanto assumere che la pressione in uscita, quando questa sia in prossimità del vuoto, risulti pari a 10^{-5} kPa, a prescindere dal suo valore reale.

La medesima miscela viene quindi analizzata dopo la sostituzione del rivelatore, impostando il nuovo valore di $p_{i,new}$, e mantenendo costante il programma della temperatura. I risultati dell'analisi sono raffigurati nel cromatogramma in figura 5b.

Una rappresentazione numerica dei tempi di ritenzione nei due casi è riportata in tabella 2.

Aut. Aut.

Componente	Tempi di ritenzione (Rivelatore a pressione atmosferica (FID)) (min)	Tempi di ritenzione (Rivelatore in vuoto (MS)) (min)	Differenza (valore assoluto) (min)
C10	2,10	2,12	0,02
C12	3,54	3,57	0,03
C14	4,99	5,02	0,03
C16	6,30	6,33	0,03
C18	7,49	7,51	0,02
C20	8,57	8,58	0,01
C24	10,46	10,47	0,01
C30	12,81	12,81	0,00

Tabella 2

*Suppl. em.***RIVENDICAZIONI**

1. Metodo per ottenere la riproducibilità dei tempi di ritenzione dei componenti di una miscela da analizzare in un'apparecchiatura per l'analisi gascromatografica dotata di una colonna capillare
 5 all'occorrere di una o più delle seguenti variazioni: variazione della lunghezza della colonna, o alternativamente sua sostituzione con una colonna avente identiche specifiche reali ad eccezione della lunghezza, e/o variazione della pressione in uscita da detta colonna, essendo nota la resistenza pneumatica $K_{old}=K(L_{old})$ di detta colonna, la
 10 cui espressione analitica è:

$$K(L_{old}) = \frac{256 \cdot L_{old}}{\pi \cdot d^4} \cdot \frac{\eta_0 \cdot P_{ref}}{T_{ref}^{1+\alpha}} \quad (9)$$

in cui:

- d: diametro della colonna;
 Pref, Tref: pressione e temperatura di riferimento (riportate alle
 15 condizioni standard);
 η_0 : Viscosità del gas di trasporto alle condizioni di riferimento;
 L_{old} : Lunghezza iniziale della colonna;
 α : coefficiente dipendente dal tipo di gas di trasporto utilizzato;
 e in cui la temperatura di detta colonna capillare è mantenuta
 20 uguale, istante per istante, a partire dall'introduzione della miscela nell'apparecchiatura, per ogni analisi di detta miscela prima e dopo una di dette variazioni, caratterizzato dalle seguenti fasi:
- rilevare prima di dette variazioni, la pressione $p_{i,old}$ del gas di trasporto in corrispondenza della sezione di ingresso della

A. Marietti

colonna, e la pressione $p_{o,old}$ del gas di trasporto in corrispondenza della sezione di uscita della colonna;

- dopo dette variazioni, rilevare la nuova resistenza pneumatica $K_{C_{new}}=K(L_{new})$ della colonna, la cui espressione analitica è:

5

$$K(L_{new}) = \frac{256 \cdot L_{new}}{\pi \cdot d^4} \cdot \frac{\eta_0 \cdot P_{ref}}{T_{ref}^{1+\alpha}} \quad (5)$$

in cui:

L_{new} : nuova lunghezza della colonna;

- selezionare, dopo dette variazioni, la nuova pressione $p_{o,new}$ in uscita dalla colonna;
- calcolare una nuova pressione di ingresso $p_{i,new}$ o una nuova portata massica F_{new} (riportata a condizioni standard) del gas di trasporto, utilizzando la relazione:

10

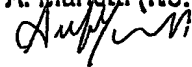
$$\lambda = \frac{j_{old}}{j_{new}} \cdot g \cdot \frac{p_{o,new}}{p_{o,old}} \quad (1)$$

15 in cui:

$$g = \frac{K(L_{new})}{K(L_{old})} = \frac{L_{new}}{L_{old}} \quad (2)$$

$$j_{new} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\left(\frac{p_{i,new}}{p_{o,new}}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_{i,new}}{p_{o,new}}\right)^3 - 1} \quad (3)$$





$$j_{old} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\left(\frac{p_{i,old}}{p_{o,old}}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_{i,old}}{p_{o,old}}\right)^3 - 1} \quad (4)$$

- impostare, dopo dette variazioni, detta nuova pressione di ingresso $p_{i,new}$ o detta nuova portata massica F_{new} del gas di trasporto entro detta apparecchiatura per l'analisi gascromatografica in correlazione a λ .
- 5
2. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui detto metodo comprende le seguenti fasi:
- memorizzare le quantità note $K(L_{old})$, $K(L_{new})$, $p_{i,old}$, $p_{o,old}$, $p_{o,new}$ in mezzi elettronici di memorizzazione di detta apparecchiatura per l'analisi gascromatografica;
 - memorizzare la relazione λ in detti mezzi elettronici di memorizzazione;
 - utilizzare λ per calcolare ed impostare dette quantità F_{new} o $p_{i,new}$;
 - provvedere mezzi di impostazione e controllo della pressione in ingresso $p_{i,new}$ e/o della portata F_{new} in detta apparecchiatura di analisi.
- 10
- 15
3. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 o 2 in cui per il calcolo di detta pressione in ingresso $p_{i,new}$, si utilizza la relazione:
- 20

$$p_{i,new} = \sqrt{p_{o,new}^2 + \lambda \cdot g \cdot (p_{i,old}^2 - p_{o,old}^2)} \quad (6).$$

4. Metodo secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui per il calcolo

di detta portata massica F_{new} , sono previste le fasi di:

- misurare la portata massica F_{old} , riportata a condizioni standard, del gas di trasporto prima di dette variazioni;
- calcolare detta quantità F_{new} utilizzando la relazione:

$$F_{new} = F_{old} \cdot \lambda \quad (7).$$

5. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 o 2, in cui per il calcolo di detta portata massica F_{new} , sono previste le fasi di:

- rilevare, prima di dette variazioni, la temperatura T_{col} della colonna capillare;
- calcolare la portata massica F_{old} , riportata a condizioni standard, del gas di trasporto prima di dette variazioni, utilizzando la relazione:

$$F_{old} = \frac{p_{i,old}^2 - p_{o,old}^2}{KC_{old} \cdot T_{col}^{1+\alpha}} \quad (8)$$

dove

15 α : coefficiente dipendente dal tipo di gas di trasporto utilizzato;
 $KC_{old}=K(L_{old})$: resistenza pneumatica della colonna secondo la relazione (5) di rivendicazione 1;

- calcolare detta quantità F_{new} utilizzando la relazione:

$$F_{new} = F_{old} \cdot \lambda, \quad (6).$$

20 6. Metodo secondo la rivendicazione 4 o 5, in cui, se la temperatura di detta colonna capillare segue un andamento variabile nel tempo, la portata F_{old} è rilevata o calcolata istante per istante e la portata F_{new} è calcolata istante per istante.



7. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui dette quantità $K_{Cold}=K(L_{old})$ e $K_{Cnew}=K(L_{new})$ sono rilevate mediante prove in bianco di detta apparecchiatura gascromatografica.

5 8. Apparecchiatura per l'analisi gascromatografica dotata di una colonna capillare suscettibile di essere sottoposta a variazione della lunghezza della colonna, o di essere sostituita con una colonna avente identiche specifiche reali ad eccezione della lunghezza, e comprendente:

- 10 - mezzi per rilevare la pressione $p_{i,old}$ del gas di trasporto in corrispondenza della sezione di ingresso della colonna;
- 15 - mezzi per memorizzare le quantità rilevate o comunque note $p_{i,old}$ (pressione del gas di trasporto in ingresso) e $p_{o,old}$ (pressione del gas di trasporto in uscita), e le quantità: $K(L_{old})$, resistenza pneumatica della colonna non modificata, e $K(L_{new})$ resistenza pneumatica della colonna dopo la modifica della lunghezza di detta colonna;
- 20 - mezzi di memorizzazione ed elaborazione per calcolare una nuova pressione di ingresso $p_{i,new}$ o una nuova portata massica F_{new} (riportata a condizioni standard) del gas di trasporto, secondo il metodo rivendicato in una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7;
- 25 - nonché mezzi di impostazione e controllo della pressione in ingresso $p_{i,new}$ e/o della portata F_{new} .

9. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 8,

A. Marietti

caratterizzata dal fatto di comprendere mezzi per la rilevazione della portata massica F_{old} o F_{new} .

10. Apparecchiatura secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 8 o 9, caratterizzata dal fatto che detti mezzi di impostazione e controllo della pressione in ingresso $p_{i,new}$ e/o della portata F_{new} sono operativamente collegati a detti mezzi di memorizzazione ed elaborazione.

11. Apparecchiatura secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 8 o 9 o 10, caratterizzata dal fatto di comprendere mezzi per la memorizzazione delle quantità $p_{o,old}$, valore noto della pressione in uscita per la colonna non modificata e $p_{o,new}$ valore impostato della pressione in uscita per la colonna modificata.

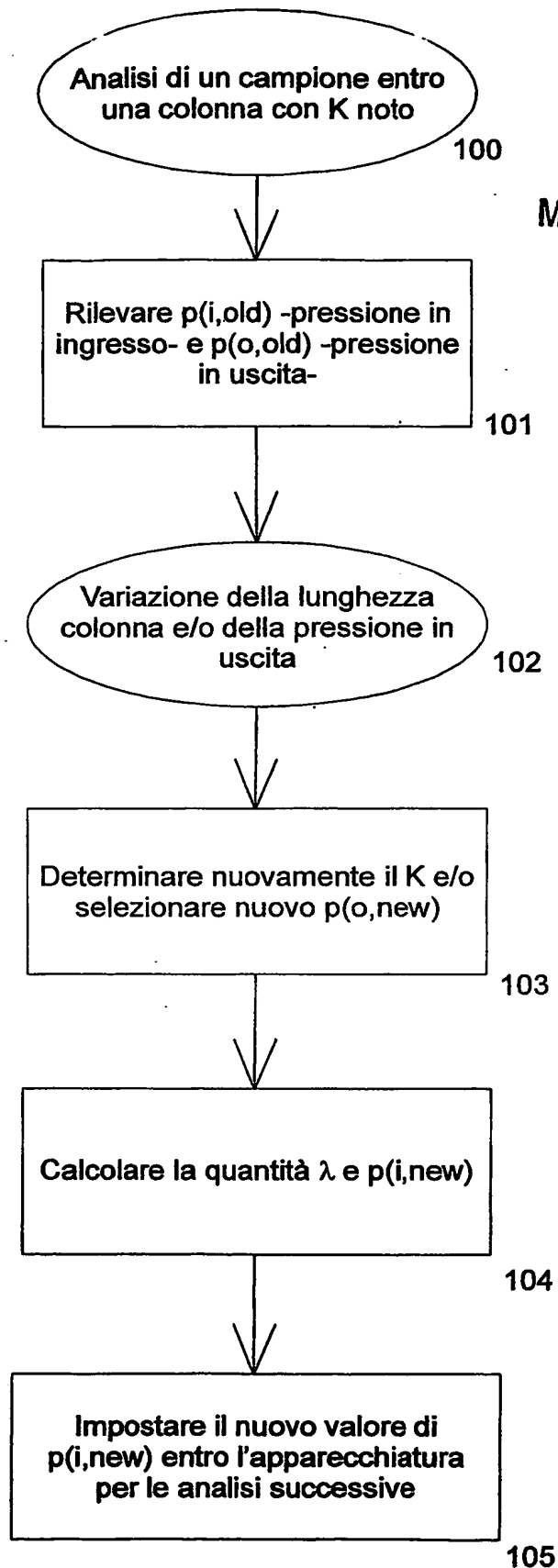
12. Apparecchiatura secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 11, caratterizzata dal fatto di comprendere altresì mezzi per rilevare la pressione in uscita dalla colonna del gas di trasporto $p_{o,old}$ o $p_{o,new}$.



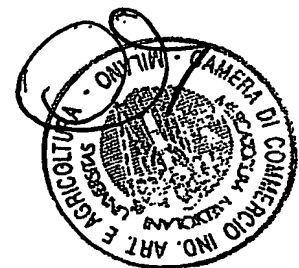
Ing. A. Marietti (No. Iscr. 936B)

A. Marietti

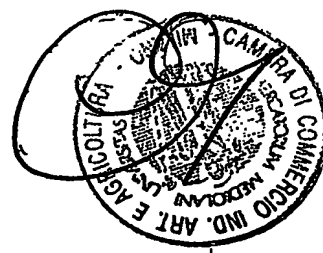
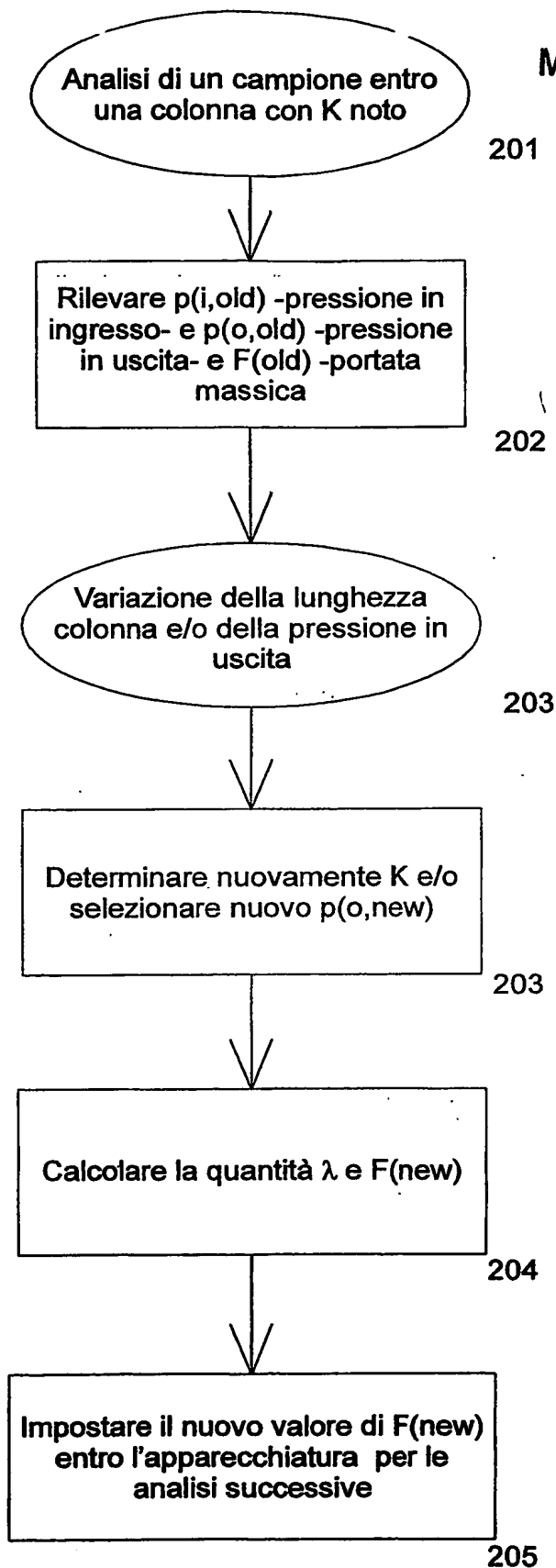




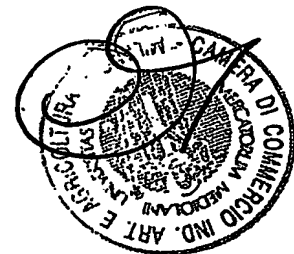
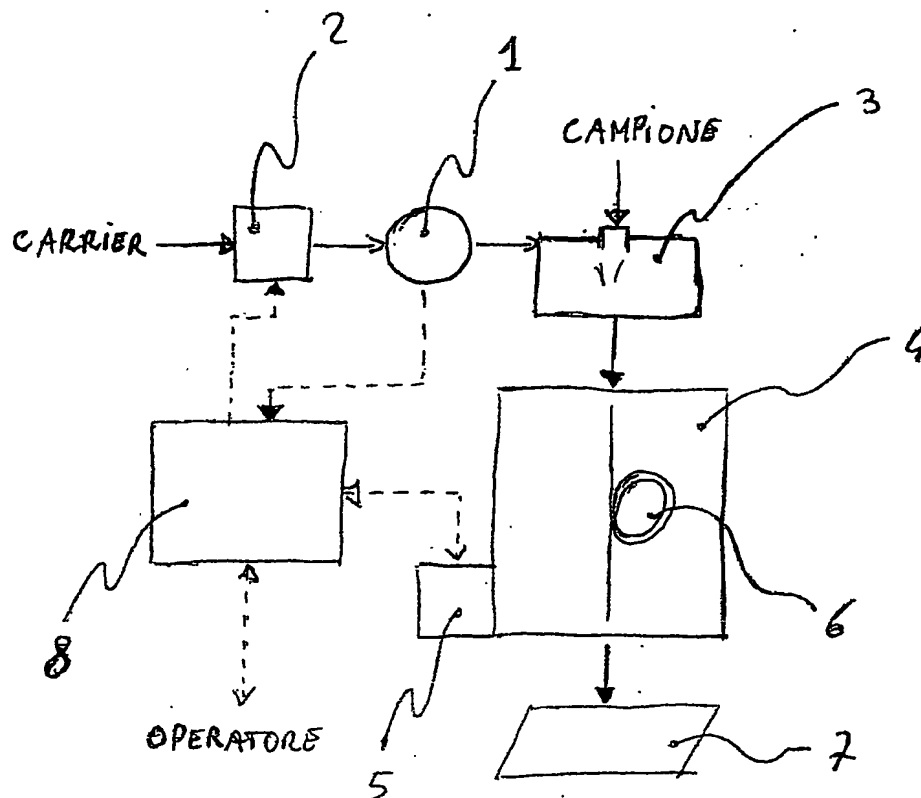
MI 2002 A 002605



MI 2002 A 0 0 2 6 0 5



MI 2002 A 0 0 2 6 0 5

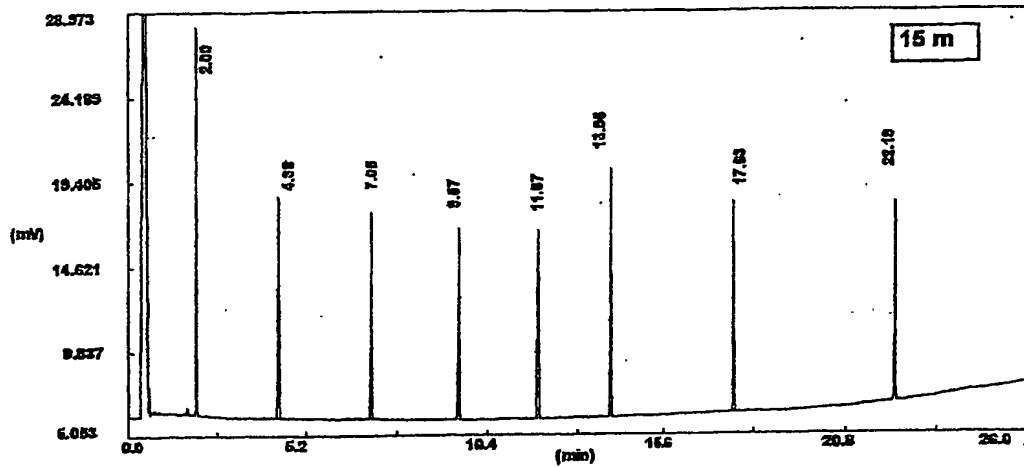
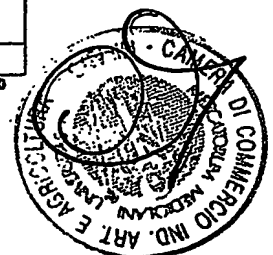
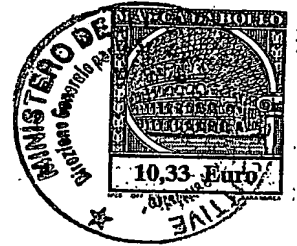
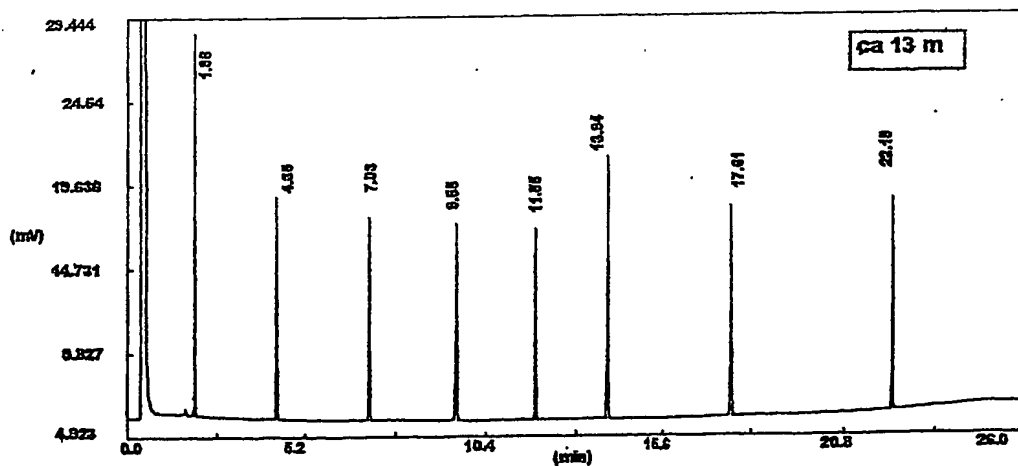
Figura 3

Ing. A. Marietti (No. Iscr. 936B)

A. Marietti

Figura 4a

MI 2002 A 0 0 2 6 0 5

Figura 4b

Ing. A. Marietti (No. Iscr. 936B)

A. Marietti

Figura 5a

TAVOLA V

AM 2002 A 0 0 2 0 0 5

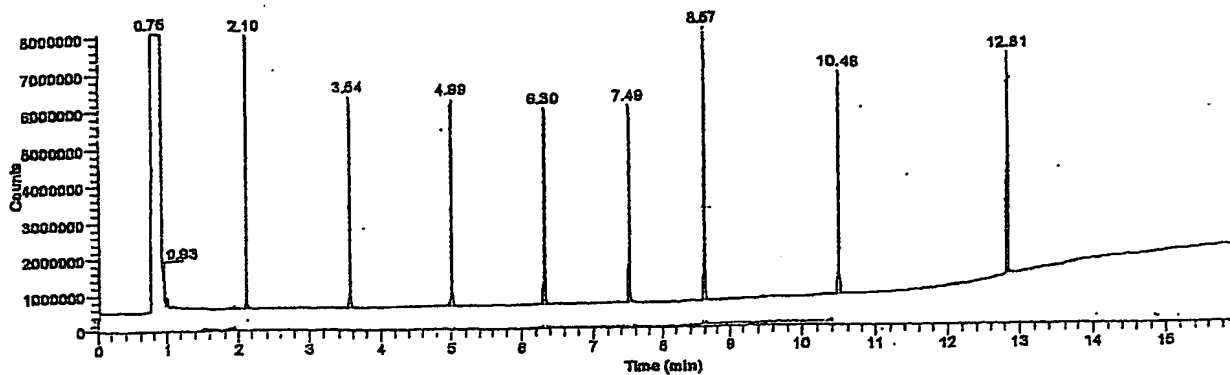
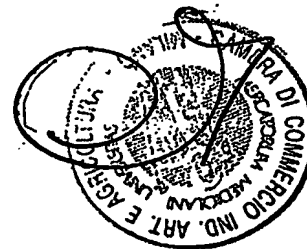
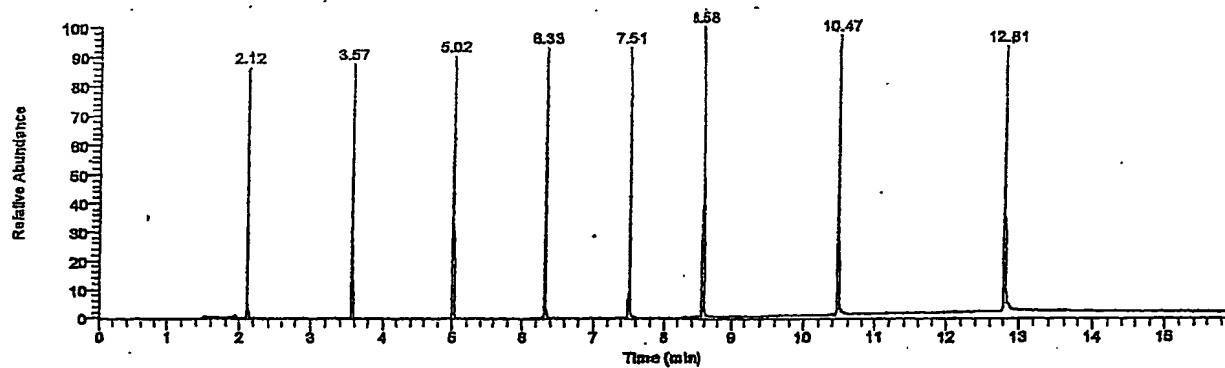


Figura 5b



Ing. A. Marietti (No. Iscr. 936B)

Suppl.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.